ÜBER

GEMISCHTE BENZOÏNE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

GOTTLIEB KREBS

AUS

REGENSBURG IN BAIERN.

FREIBURG i. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON H. M. POPPEN & SOHN.

1883.

ÜBER

GEMISCHTE BENZOÏNE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

GOTTLIEB KREBS

AUS

REGENSBURG IN BAIERN.

FREIBURG i. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON H. M. POPPEN & SOHN.

1883.

Seinem lieben Freunde

Herrn Dr. RICHARD HAGEN

in Dankbarkeit gewidmet

vom VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0185

Nachstehende Untersuchungen wurden im Laboratorium des Herrn Professor **Emil Fischer** in Erlangen begonnen und in Freiburg im Laboratorium des Herrn Professor **Dr. Claus** ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern an dieser Stelle für den mir bei dieser Arbeit, sowie bei meinen bisherigen Studien gütigst ertheilten Rath und Beistand meinen innigsten Dank auszusprechen.

Robiquet[1]) beobachtete im Jahre 1823 bei der Rectification von blausäurehaltigem Bittermandelöl über Aetzkali die Bildung eines eigenthümlichen, gut krystallisirenden Körpers. Zu derselben Zeit machte Stange[2]) die gleiche Entdeckung. Die beiden Forscher nannten den Körper Bittermandelölkampher, über die Natur und die Zusammensetzung desselben waren sie vollständig im Unklaren.

Liebig und Woehler[3]) ermittelten später die Zusammensetzung und die Beziehungen desselben zum Bittermandelöl und gaben ihm den Namen Benzoïn.

Später wies Zinin[4]) nach, dass die Benzoïnbildung nur unter dem Einfluss von Cyankalium vor sich geht, während Cyanquecksilber und Cyanzink nicht in dieser Weise auf Bittermandelöl einwirken. Welche Rolle nun bei diesem Vorgange das Cyankalium spielt, ist bis heute noch nicht aufgeklärt, doch kann man annehmen, dass die Bildung des Benzoïns eine secundäre Reaction ist, und dass zuerst wahrscheinlich äusserst complicirte Verbindungen entstehen, die sich aus einer Verbindung des Benzaldehydes mit Blausäure etwa der folgenden Formel:

$$C_6H_5\,CH<\begin{matrix}CN\\OH\end{matrix}$$

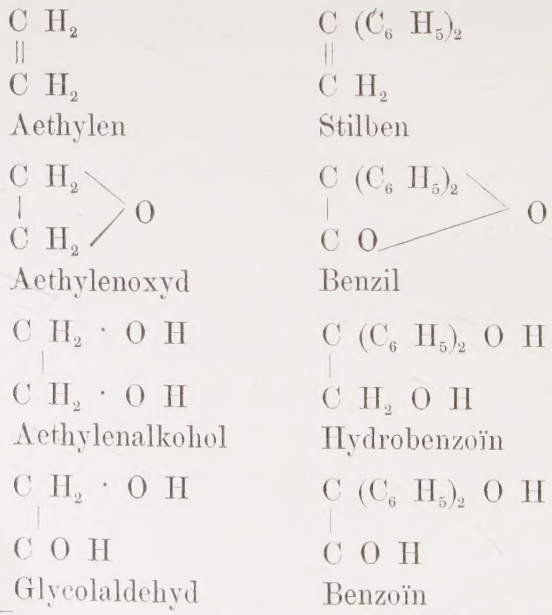
ableiten lassen.

Ueber die Natur und die Constitution des Benzoïns

1) Report. f. Pharm. 16. 93.
2) Annal. d. Chem. u. Phys. 21. 254.
3) Annal. d. Chem. u. Pharm. 3. 276.
4) Annal. d. Chem. u. Pharm. 34. 187.

und seiner zahlreichen Derivate, die im Laufe der Zeit entdeckt wurden, war man lange im Unklaren. Staedeler[1]) behauptet, dass die Körper der Benzoïnreihe in einfachster Beziehung zu denen der Glycolreihe stehen, sie leiten sich nach seiner Ansicht in gleicher Weise vom Stilben ab wie das Glycol vom Allylen.

Schon früher wurde der nahe Zusammenhang zwischen Benzoïn und Stilben bewiesen. Limpricht und Schwanert[2]) gelang es nämlich das Stilbenbromid in Hydrobenzoïn und dieses in Benzoïn und Benzil überzuführen, und so betrachtet Staedeler nun die Benzoïne als Glycole, in denen zwei an einem Kohlenstoffatom haftende Wasserstoffatome durch Phenylreste ersetzt sind. Er stellte für beide Reihen folgende correspondirende Formeln auf:



1) Annal. d. Chem. u. Pharm. 155. 33.
2) Annal. d. Chem. u. Pharm. 155. 33.

$CH_2 \cdot OH$	$C(C_6H_5)_2\,OH$
$\vert$	$\vert$
$COOH$	$COOH$
Glycolsäure	Benzilsäure

Staedeler nahm demnach an, dass **beide** Phenylreste an **dasselbe** Kohlenstoffatom gebunden seien. Diese Ansicht fand jedoch deswegen keine allgemeine Anerkennung, weil sie sich nicht mit der Bildung des Stilbens aus Benzylsulfür und der Ueberführung des Ersteren in Dibenzyl beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure in Einklang bringen lässt. Stilben entsteht bekanntlich beim Erhitzen von Benzylsulfür oder Sulfid durch Abspaltung von Schwefelwasserstoff.

$$\begin{matrix} C_6H_5 & CH_2 \\ C_6H_5 & CH_2 \end{matrix} > S = \begin{matrix} C_6H_5 & CH \\ & \| \\ C_6H_5 & CH \end{matrix} + H_2S$$

Es ist nicht wohl anzunehmen, dass bei dieser Reaction eine Verschiebung der Atomgruppen im Sinne der Staedelerschen Formeln eintreten kann, und so muss man dem Stilben folgende Formel zuschreiben:

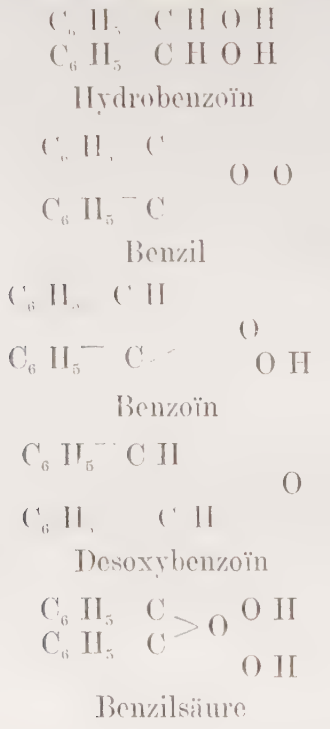
$$\begin{matrix} C_6H_5 & CH \\ & \| \\ C_6H_5 & CH \end{matrix}$$

Man konnte auch nicht zu der Ansicht gelangen, dass bei einer so glatt von Statten gehenden Bildung, wie die des Benzoïns aus Bittermandelöl ist, eine Wanderung der Phenylgruppe möglich sei.

Kekulé[1]) und Zinke folgerten aus diesen Betrachtungen, dass an jedem Kohlenstoffatome **nur eine** Phenylgruppe haften könne. Sie nahmen, vom Stilben aus-

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 6. 489.

gehend, noch eine eigenthümliche Bindung der Sauerstoffatome in den Benzoïnen an und stellten folgende Formeln für das Benzoïn und seine Derivate auf:



Hydrobenzoïn

Benzil

Benzoïn

Desoxybenzoïn

Benzilsäure

War für diese Ansicht, soweit sie die Stellung der Phenylgruppen betrifft, ein Beweis erbracht, so fehlt ein solcher für die eigenartige Bindung der Sauerstoffatome gänzlich.

Erst Grimaux und Radziszewski[1]) brachten vollständige Klarheit über die Art der Constitution der Benzoïne. Radziszewski nahm an, dass, falls die Constitution des Desoxybenzoïns den von Kekulé aufgestellten Formeln entspräche, er bei Einwirkung von fünffach Chlorphosphor ein Dichlorstilben erhalten müsse; er

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6. 489.

erhielt aber Mono-Chlorstilben und dieses führte ihn auf den Gedanken, dass das Desoxybenzoïn ein Keton sein müsse. Ein Versuch bestätigte seine Vermuthung vollständig: Er unterwarf ein Gemisch von phenylessigsaurem und benzoësaurem Kalk der trockenen Destillation und erhielt einen Körper, der sich als identisch mit Desoxybenzoïn erwies.

Demnach wäre Desoxybenzoïn als ein Benzylphenylketon aufzufassen.

$$C_6 H_5$$

$$C H_2$$

$$C O$$

$$C_6 H_5$$

Schwanert und Limpricht liessen Brom auf Desoxybenzoïn einwirken und erhielten so ein Dibromid von folgender Formel.

$$C_6 H_5 \cdot C Br^2 \cdot C O \cdot C_6 H_5$$

Dasselbe gab, mit Wasser auf 160° erhitzt, Benzil. Also kann Benzil nur nach der Formel

$$C_6 H_5 \cdot C O$$

$$C_6 H_5 \cdot C O$$

constituirt sein.

Benzil kann aber sehr leicht durch Oxydation von Benzoïn oder Hydrobenzoïn erhalten werden, also müsse Benzoïn und Hydrobenzoïn dem Benzil entsprechend constituirt sein und wir erhalten für die ganze Gruppe folgende Formeln:

$$C_6H_5-CH\cdot OH$$
$$|$$
$$C_6H_5-CO$$

Benzoïn

$$C_6H_5-CO$$
$$|$$
$$C_6H_5-CH_2$$

Desoxybenzoïn

$$C_6H\quad CHOH$$
$$|\qquad\ |$$
$$C_6H_5\quad CHOH$$

Hydrobenzoïn

$$C_6H-CO$$
$$|$$
$$C_6H_5\quad CO$$

Benzil

Jena[1]) gelang es, die Benzilsäure durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure in Diphenylessigsäure überzuführen, und es muss also bei der Bildung der Benzilsäure aus Benzil eine Wanderung der Phenylgruppe an das zweite Kohlenstoffatom der Aethylengruppe stattfinden. Daraus ergibt sich für die Benzilsäure die Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix}$$

Es gehört nach dieser Ansicht sowohl die Bildung des Benzoïns aus Bittermandelöl, als auch die Bildung der Benzilsäure aus Benzil in jene interessante Klasse von Reaktionen, bei denen eine Verschiebung einzelner Atome oder Atomgruppen im Molekül stattfindet:

1) Ann. d. Chem. und Pharm. 155. 77.

Man bezeichnet solche Reaktionen gewöhnlich als intramolekulare Umlagerungen.

Trotz des grossen Interesses, welches die geschilderten Vorgänge bei den Chemikern erwecken mussten, ist die Benzoïnreaktion bisher bei anderen Aldehyden noch sehr wenig untersucht worden. Ein einziger Versuch wurde vor längerer Zeit von Rossel[1]) gemacht. Derselbe wollte ein dem Benzoïn entsprechendes Analogon aus Anisaldehyd darstellen. Er löste zu diesem Zwecke Cyankalium in verdünntem Alkohol und sättigte die Lösung mit Anisaldehyd; er erhielt jedoch keine Reaktion, d. h. es trat selbst nach drei Monaten keine Abscheidung von Krystallen auf. Nach dieser Zeit versetzte er die Lösung mit so viel Wasser als nöthig war um eine leise Trübung zu erhalten, und liess dann unter öfterem Umschütteln noch einige Zeit stehen. Nach Verlauf dieser Zeit erhielt er einen in Nadeln krystallisirenden Körper, jedoch im Ganzen so wenig, dass er denselben nur oberflächlich studiren konnte und auf weitere Untersuchungen verzichten musste. Dass dieser Körper wirklich Anisoïn war, hat Bösler[2]) durch seine späteren Untersuchungen bewiesen.

Bösler erhielt nämlich durch Einwirkung von Cyankalium auf Anisaldehyd und Cuminaldehyd äusserst interessante Körper. Dieselben entstehen analog der Benzoïnbildung und liefern auch die analogen Oxydationsprodukte; indessen geht die Bildung derselben viel langsamer und schwieriger von Statten. Er nannte die

1) Annal. d. Chem. und Pharm. 151. 33.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14. I. 325.

Körper Anisoïn und Cuminoïn und gab ihnen folgende Formeln:

$$CH_3 - O - C_6H_4 - CO$$

$$CH_3 \quad O \quad C_6H_4 \quad CH\,OH$$

Anisoïn

und

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH - C_6H_4 \quad CO$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} < CH - C_6H_4 - CH\,OH$$

Cuminoïn.

Vor nicht langer Zeit hat Herr Professor Emil Fischer[1]) aus Furfurol durch Einwirkung von Cyankalium Körper erhalten, die dem Benzoïn vollständig analog constituirt sind; es gelang ihm auch durch dieselbe Reaktion Körper zu gewinnen, welche zugleich die Furfurylgruppe und die Phenylgruppe enthielten, wodurch der Beweis geliefert war, dass die Benzoïnbildung nicht nur eine eigenthümliche Erscheinung des Benzaldehydes ist, sondern dass auch **andere** Aldehyde bei geeigneter Behandlungsweise unter denselben Bedingungen dem Benzoïn analoge Körper bilden.

Ich habe nun auf Anregung des Herrn Professor Emil Fischer versucht sogenannte gemischte Benzoïne darzustellen, was mir auch schliesslich gelang. Die Darstellung derselben ist weitaus schwieriger, als die der von Bösler dargestellten einfachen Benzoïne; es erfolgt selbst bei 8 bis 10stündigem Kochen der Aldehyde mit Alkohol und Cyankalium keine Krystallabscheidung;

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13. 1334.

doch fand ich die Angaben von Bösler auch bei meinen Versuchen insofern bestätigt, dass nämlich die Ausbeute von der Concentration der Lösungen und der Menge des angewandten Cyankaliums abhängig ist.

Ich erhielt auf diese Weise eine ganze Reihe von gemischten Benzoïnen. Was die Nomenklatur dieser Verbindungen betrifft, so will ich, vom Benzoïn ausgehend, die erhaltenen Condensationsprodukte aus Benzaldehyd und Anisaldehyd:

„Anisoïn-Benzoïn“

und die vom Anisaldehyd und Cuminaldehyd

„Anisoïn-Cuminoïn“,

endlich die vom Cuminaldehyd und Benzaldehyd erhaltenen Körper

„Benzoïn-Cuminoïn“

nennen.

Man könnte aber das Anisoïn-Benzoïn auch als:

„Monmethyloxybenzoïn“,

das Anisoïn-Cuminoïn als:

„Oxymethylpropylbenzoïn“,

und das Benzoïn-Cuminoïn als

„Monopropylbenzoïn“

bezeichnen.

Ehe ich zur Beschreibung dieser äusserst interessanten schön krystallisirenden Körper übergehe, will ich eine kurze Notiz zur praktischen Darstellung des Anisaldehydes anführen. Nach vielfach abgeänderten Versuchen haben sich zur Darstellung des Anisaldehydes folgende Verhältnisse als sehr zweckmässig erwiesen. Arbeitet man in kleinem Masstabe, so wendet man am besten die schon von Staedeler angegebene Mischung von 1 Theil käuflichem Anisöl, 2 Theilen zweifach chromsaurem Kali, 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 8 Theilen Wasser an; während, wenn man 100 gr Anisöl auf einmal verarbeiten will, man die Wassermenge auf 10 Theile erhöhen muss, damit während der Mischung keine zu grosse Erhitzung eintritt.

Ganz wesentlich hängt immer die Ausbeute von der Leitung der Operation ab: Bei gehöriger Sorgfalt werden ungefähr 50% des angewandten Anisöls an Aldehyd gewonnen.

Die letztere gute Ausbeute erhielt ich folgendermassen: In einem 4 Liter-Kolben brachte ich die vorgeschriebene Mischung von saurem chromsauren Kali, Wasser und Schwefelsäure und zwar 1000 gr Wasser, 200 gr Kaliumdichromat und 300 gr concentrirte Schwefelsäure; in diese Lösung trug ich 100 gr Anisöl langsam ein, wobei eine Erwärmung auf 70—80° stattfindet. Wird diese Temperatur überschritten, so muss man kühlen, da sonst der grösste Theil des Anisöls verharzt.

Nach Beendigung der Reaktion, was man an der Veränderung der Farbe und der dann nicht mehr eintretenden, freiwilligen Erhitzung erkennt, setzt man etwa 2 Liter Wasser hinzu und destillirt den gebildeten Anisaldehyd im Wasserdampf ab, wodurch man die ganze Ausbeute des gebildeten Anisaldehyd in die Vorlage übertreibt. Bei dieser Darstellung wird immer etwas Anissäure gebildet, die bei dem entstandenen Chromalaun zurückbleibt und sich nach dem Erkalten desselben krystallinisch ausscheidet.

Um den rohen Anisaldehyd von beigemengtem Anisöl zu befreien, habe ich denselben in wenig Aether gelöst und mit einer gesättigten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron versetzt.

Nach anhaltendem Schütteln scheiden sich weisse Krystalle von schwefligsaurem Anisaldehyd-Natron ab. Die Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt und zur Trennung des ihnen noch anhaftenden Anisöls zwischen Filtrirpapier gepresst. Nachdem sie den Geruch nach Anisöl vollständig verloren hatten, wurden sie in wenig Wasser gelöst und mit kohlensaurem Natron zersetzt.

Der vom Wasser befreite Aldehyd wurde für sich destillirt. Derselbe hat einen constanten Siedepunkt von 247°, ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die sich beim Aufbewahren in theilweise nur halbgefüllten Gläsern selbst nach mehreren Monaten kaum veränderte.

Der Anisaldehyd hat einen eigenthümlichen, schwach

aromatischen Geruch und ist in Weingeist und Aether leicht, in Wasser unlöslich.

Anisoïn-Benzoïn.

Zur Darstellung des Anisoïn-Benzoïns werden 30 gr Benzaldehyd mit der äquivalenten Menge Anisaldehyd (38,5 gr), 50 gr absol. Alkohol, 20 gr Wasser und 5 gr Cyankalium 8 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Schon nach einiger Zeit tritt eine lebhafte Reaktion ein, die man an der Veränderung der Farbe erkennen kann: Die zuerst hellgelb gefärbte Lösung färbt sich dunkelgelbroth. Nach 4stündigem Erhitzen setzt man nochmals 2 gr Cyankalium zu und kocht noch 4 Stunden. Nach dem Erkalten scheiden sich keine Krystalle ab. Das gelbrothe, dickflüssige Reaktionsprodukt wird mit Wasserdampf zur Trennung der nicht condensirten Aldehyde destillirt. Es gehen noch 4—5 gr von den unveränderten Aldehyden über. — Da sich bei der Einwirkung von Cyankalium auf Benzaldehyd und Anisaldehyd auch Benzoësäure und Anissäure bilden, so kocht man das mit Wasserdampf nicht übergegangene dickflüssige, braune, harzige Oel so lange mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron, bis die Lösung alkalisch reagirt, wodurch alle Benzoësäure und Anissäure entfernt wird.

Nun versuchte ich das Harz aus irgend welchem Lösungsmittel zum Krystallisiren zu bringen. Es löst sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Methylalkohol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, wässerigem Alkohol, Benzol, Toluol; doch war es unmöglich, trotz der Anwendung von

Kältemischungen und Verdunsten der Lösungen im Vacuum, Krystalle zu erhalten. Hingegen löste sich das Harz etwas in kochendem Ligroïn und schied nach dem Erkalten kleine warzenförmige Krystalle ab. Ich versuchte grössere Mengen des Condensationsproduktes in Ligroin zu lösen, was mir auch gelang. Zur Lösung des Harzes benutzte ich c. 5 Liter von dem über 80° siedenden Ligroin. Die Substanz (etwa 50 gr) löste sich darin bei längerem Kochen mit hellgelber Farbe und schied nach längerem Stehen keine Krystalle ab, wohl aber eine gelbe Schmiere. Die Schmiere löste ich durch Erhitzen der Flüssigkeit von neuem und brachte die noch heisse Lösung in eine Kältemischung, welche aus Salz und zerkleinertem Eis hergestellt war. Nach längerem Stehen schieden sich weisse, warzenförmige Krystalle in reichlicher Menge ab, die noch etwas mit dem gelben Harz verunreinigt waren, von dem man sie jedoch durch Waschen mit verdünntem Alkohol befreien konnte. Diese Krystalle lassen sich aus 70% Alkohol umkrystallisiren und bilden dann seidenglänzende weisse, concentrisch gruppirte Nadeln, die genau bei 105° schmelzen. Es ist mir nicht gelungen, direkt aus dem harzigen Produkte durch Lösen desselben in Alkohol Krystalle zu erhalten. Aeusserst charakteristisch ist ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Sie lösen sich in derselben bei gewöhnlicher Temperatur mit prachtvoll purpurrother Farbe; erwärmt man sodann mässig, so geht das Roth vorübergehend in Gelb und dann plötzlich in intensives Grün über, das Chromoxydgrün ähnelt; erhitzt man noch stärker, so färbt sich die Lösung schmutzig braun.

Das von Bösler beschriebene Anisoïn giebt bei starkem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure eine intensiv rothe Färbung (Reaktion auf Anisoïn). Das in kalter Schwefelsäure mit purpurrother Farbe gelöste Anisoïn-Benzoïn fällt auf Zusatz von Wasser unverändert wieder aus. Dasselbe destillirt unzersetzt, ist nicht sublimirbar, färbt Kalilauge in der Kälte nicht, wohl aber beim Erwärmen rothviolett. Es reducirt Fehling'sche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht; erhitzt man jedoch seine alkoholische Lösung mit derselben, so wird sie sofort unter Ausscheidung von Kupferoxydul reducirt. Alle Benzoïnderivate haben die Eigenschaft Fehling'sche Lösung zu reduciren, einige schon bei gewöhnlicher Temperatur, andere beim Erhitzen ihrer alkoholischen Lösung mit derselben.

Die Analyse des aus Alkohol mehrmals umkrystallisirten, im Vacuum getrockneten Präparates ergab folgende Zahlen:

0,1494 gr. gaben 0,407 gr. CO_2 und 0,0782 gr. H_2O

berechnet für $C_{15}H_{14}O_3$:	gefunden:
C = 74,40	74,421 %
H = 5,80	5,820 %

Die Constitution des Anisoïn-Benzoïns wird durch folgende Formel ausgedrückt:

$$C_6H_5{-}CH(OH){-}CO{-}C_6H_4{-}CH_3{-}O$$

Es ist also ein substituirtes Benzoïn, in dem ein Wasserstoffatom einer Phenylgruppe durch den Oxmethylrest $CH_3{-}O$ ersetzt ist, und man kann daher

diesen Körper als Oxmethylbenzoïn bezeichnen. Nach Staedeler wäre es ein Monoxymethyloxybenzilphenylketon.

Anisil-Benzil.

Behandelt man Benzoïn mit concentrirter Salpetersäure, so verliert es zwei Atome Wasserstoff und geht in Benzil über nach folgender Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5\text{—}CH(OH) \\ \quad\quad | \\ C_6H_5\text{—}CO \end{array} + O = \begin{array}{l} C_6H_5\text{—}CO \\ \quad\quad | \\ C_6H_5\text{—}CO \end{array} + H_2O$$

Es ist mir nicht gelungen, das Anisoïn-Benzoïn durch Oxydation mittelst concentrirter Salpetersäure in das Anisil-Benzil überzuführen. Es entstehen dadurch nur harzige, nicht krystallisirende Nitroprodukte; verdünnte Salpetersäure wirkt auf Anisoïn-Benzoïn nicht ein.

Bösler[1]) führte Anisoïn in Anisil über, indem er in geschmolzenes Anisoïn 5—6 Minuten lang einen raschen Chlorstrom leitete; es entwickelten sich beträchtliche Mengen Salzsäure und die Masse erstarrte beim Erkalten krystallinisch. Auch auf diese Weise ist es mir nicht möglich gewesen, aus Anisoïn-Benzoïn Anisil-Benzil darzustellen. Letzteres bildete sich, wenn man Anisoïn-Benzoïn in heissem Eisessig löste und langsam Chromsäure zugab, wobei es für die Ausbeute sehr vortheilhaft ist, die genau berechnete Menge Chromsäure anzuwenden. Das so gebildete Anisil-Benzil wird aus der Eisessiglösung mit Wasser gefällt, und dann aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt: Es bildet hellgelbe glänzende Nadeln.

1) Ber. d. chem. Ges. 14 325.

Die letzte Ausbeute von Anisil-Benzil erhält man durch Oxydation von Anisoïn-Benzoïn mittelst Fehlingscher Lösung. Zu diesem Zweck löst man einen Theil Anisoïn-Benzoïn in 10 Theilen 70% Alkohol und setzt unter Erhitzen so lange eine concentrirte alkalische Kupfervitriollösung zu, bis die Flüssigkeit blau gefärbt bleibt. Hierauf filtrirt man die Lösung noch heiss vom abgeschiedenen Kupferoxydul ab und fällt das Anisil-Benzil mit Wasser aus; dann krystallisirt man es aus absolutem Alkohol um; die Ausbeute ist nahezu eine quantitative.

Das Anisil-Benzil, auf die vorher beschriebene Weise dargestellt und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, erhält man in hellgelben glänzenden Nadeln, die zwischen 55° und 57° schmelzen und folgende Formel haben:

$$CH_3 — O — C_6H_4 — CO$$
$$C_6H_5 — CO$$

0,2150 gr der im Vacuum getrockneten Substanz ergeben

0,5905 gr CO_2 und
0,1008 gr H_2O

berechnet für $C_{15}H_{12}O_3$:	gefunden:
C 75,00 %	74,78 %
H 5,00 %	5,27 %.

Das Präparat ist in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich, in Wasser löst es sich nicht. Es ist nicht sublimirbar und zersetzt sich bei der Destillation. Concentrirte Schwefelsäure färbt es orange; seiner Constitution nach wäre es ein Monmethyloxybenzil.

Anisil-Benzilsäure.

Bei der Behandlung des Anisil-Benzils mit Alkalien wird es ähnlich dem Benzil unter Wasseraufnahme in eine einbasische Säure, die Anisil-Benzilsäure, übergeführt, indem die eine der CO Gruppen in die Carboxylgruppe übergeht, während in der zweiten durch Anlagerung von Wasserstoff eine Hydroxylgruppe gebildet wird, und in die dabei entstehende Lücke der Benzolrest eintritt, welcher vorher mit der in die Carboxylgruppe übergegangenen CO Gruppe verbunden war.

$$\begin{array}{l} CH_3 \quad O \quad C_6H_4 - CO \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad C_6H - CO \end{array} + H_2O$$

Anisil-Benzil

$$CH_3 \quad O \quad \begin{array}{l} C_6H_4 \\ C_6H_5 \end{array} > C < \begin{array}{l} OH \\ COOH. \end{array}$$

Anisil-Benzilsäure.

Die Bildung dieser Säure findet schon bei halbstündigem Kochen von Anisil-Benzil mit alkoholischem Kali statt. Man erhält auf diese Weise jedoch nur geringe Mengen von Anisil-Benzilsäure; der grösste Theil des Anisil-Benzils geht in Benzoësäure, Anissäure, Anisaldehyd, Benzaldehyd, und Anisoïn-Benzoïn über.

$$\begin{array}{l} CH_3 - O - C_6H_4 \quad CO \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad C_6H \quad CO \end{array}$$

Anisil-Benzil

$$CH_3 \quad O \quad C_6H_4 \quad COOH$$

Anissäure

$$C_6H_5 - COOH$$

Benzoësäure

$$C H_3 — O — C_6 H_4 — C H O$$

Anisaldehyd

$$C_6 H_5 — C H O$$

Benzaldehyd

$$C H_3 — O — C_6 H_4 — C O$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad C_6 H_5 — C H (O H)$$

Anisoïn-Benzoïn.

Weit glatter als nach dieser Methode erfolgt die Bildung der Anisil-Benzilsäure beim Schmelzen mit Kali.

Zu diesem Zwecke löst man im Silbertiegel 10 gr. Aetzkali in 5 gr. Wasser, dampft die Lösung bis zur Bildung einer Krystallhaut ab und fügt 1 gr. Anisil-Benzil hinzu.

Dasselbe schmilzt und färbt sich blau violett; beim Umrühren verschwindet die Farbe allmählich und es scheidet sich nach mässigem Erhitzen das Kaliumsalz der Anisil-Benzilsäure als feste weisse Masse ab. Die Schmelze löst sich in Wasser leicht auf, und nach dem Versetzen mit Salzsäure fällt die gebildete Säure in schmutzig weissen Nadeln aus, wenn die Lösung nicht zu verdünnt war. Die Anisil-Benzilsäure ist in Wasser ziemlich leicht löslich; freie Salzsäure scheint ihre Löslichkeit noch zu erhöhen.

Die weitaus beste und eleganteste Methode zur Ueberführung des Anisil-Benzils in Anisil-Benzilsäure ist mir von Herrn Professor Claus angegeben worden:

Nach diesem Verfahren führt man das Kalischmelzen nicht über freiem Feuer aus, sondern im Oelbade; es ist dabei eine Ueberhitzung und die damit verbundene Zerstörung der Substanz unmöglich und somit die Ausbeute eine weit bessere. 8 gr Aetzkali, 3 gr

Wasser und 1 gr. Anisil-Benzil werden zwischen 250° und 300° 10 Minuten in einem Oelbade erhitzt, die weisse Schmelze in wenig Wasser gelöst und die gebildete Säure mit verdünnter Salzsäure ausgefällt. Dieselbe bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, sternförmig gruppirte weisse Nadeln, die sich an der Luft etwas röthen. Die Ausbeute nach dieser Methode ist quantitativ.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure ergab folgende Zahlen:

0,3341 gr gaben 0,849 gr CO_2 und 0,1651 gr. Wasser

berechnet für C_{15} H_{14} O_4:	gefunden:
C 69,76%	69,30%
H 5,42%	5,50%.

Die Anisil-Benzilsäure schmilzt zwischen 145° und 146° Die Krystalle derselben sind in wenig Wasser schwer, in wässrigem Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich. Höchst interesant ist ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure: Schon in der Kälte löst sie sich in letzerer mit intensiv scharlachrother Farbe, die bei mässigem Erhitzen in Purpurroth übergeht; Die Farbe verschwindet nach dem Erkalten nicht, wohl aber auf Zusatz von Wasser. Erhitzt man die Säure im trockenen Rohr, so schmilzt sie und färbt sich schön blau violett; bei stärkerem Erhitzen verkohlt sie unter Entwicklung von hellroth gefärbten Dämpfen. Von ihren Salzen sind die der Alkalien in Wasser leicht löslich, schwerer löslich sind die der alkalischen Erden.

Durch Oxydationsmittel wird die Anisil-Benzilsäure Wasog der Benzilsäure sehr leicht in Kohlensäure analser und Monmethyloxybenzophenon gespalten.

Monmethyloxybenzophenon.

M. Bösler erhielt durch Oxydation der von ihm dargestellten Anisilsäure ein Keton, das er Dimethyldioxybenzophenon nannte.

Es ist nun sehr wahrscheinlich, dass auch die von mir erhaltene Anisilbenzilsäure bei geeigneter Behandlung mit Oxydationsmitteln ein analoges Produkt liefert. Verschiedene Versuche, die ich damit anstellte, führten mich auch zu einem genügenden Resultate. Die beste Methode ist folgende:

Man löst eine bestimmte Menge Anisilbenzilsäure in Eisessig auf und bringt in Eisessig gelöste Chromsäure zu der kochenden Lösung und zwar so lange, bis die Entwicklung von Kohlensäure beendet ist. Eine gleichzeitig eintretende, schmutziggrüne Färbung zeigt die Beendigung der Reaktion. Man kocht noch einige Minuten und fällt das Produkt mit Wasser. Gleichzeitig bilden sich geringe Mengen von Anissäure und Benzoësäure, die leicht durch Behandeln mit Amoniak von dem Keton getrennt werden können. Der neue Körper krystallisirt aus heissem Alkohol in weissen, sternförmig gruppirten Krystallen, die in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in Benzol, Chloroform und Aether leicht löslich sind. Er schmilzt bei 131° und destillirt bei stärkerem Erhitzen beinahe unzersetzt. Concentrirte Schwefelsäure färbt ihn schmutzig rothbraun.

Diese Verbindung entsteht nach folgender Formel:

$$C H_3 \quad O - \begin{matrix} C_6 H_4 \\ C_6 H_5 \end{matrix} > C < \begin{matrix} (O H) \\ C O O H \end{matrix} + O$$

$$= C O_2 + H_2 O + C H_3 - O - \begin{matrix} C_6 H_4 \\ C_6 H_5 \end{matrix} > C O.$$

Anisoïn-Cuminoïn.

Auf dieselbe Weise, wie aus Benzaldehyd Anisaldehyd und Cyankalium Anisoïn-Benzoïn entsteht, bildet sich bei 5—6 stündigem Kochen von Anisaldehyd und Cuminaldehyd ein Benzoïn-Derivat, das ich Anisoïn-Cuminoïn genannt habe.

Folgendes Verfahren habe ich als das Beste zur Darstellung dieses Körpers befunden:

20 gr Cuminaldehyd, 18,4 gr Anisaldehyd, 3 gr Cyankalium, 20 gr Alkohol und 5 gr Wasser werden 3—4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Schon nach kurzer Zeit tritt eine heftige Reaktion ein, die sich unter Aufschäumen der Lösung und gleichzeitiger Dunkelrothbraunfärbung der vorher hellgelb gewesenen Flüssigkeit zu erkennen giebt. Nach 3—4 stündigem Kochen giebt man noch 2 gr reines Cyankalium zu und erhitzt noch c. 2 Stunden weiter. Nach dieser Zeit ist die Operation beendet. Da sich nach dem Erkalten keine Krystalle abschieden, destillirte ich gleich die unverändert gebliebenen Aldehyde mit Wasserdampf ab. Den eidotterähnlich dunkelgelben Rückstand kochte ich zur Entfernung der gebildeten Anissäure und Cuminsäure mit kohlensaurem Natron aus, und versuchte ihn zur Krystallisation zu bringen, was mir lange nicht gelang. Das Condensationsprodukt ist in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und Ligroin leicht löslich, und kann weder durch Verdunstung im Vacuum noch aus irgend einem andern der an-

geführten Lösungsmittel krystallisirt erhalten werden; Endlich gelang es mir jedoch krystallinische Körper zu bekommen. Ich löste die Substanz kochend in 50% Alkohol und liess die heisse gesättigte Lösung 2 Tage stehen. Nach dieser Zeit setzte sich ein hellgelbes, leicht flüssiges Oel ab; Nachdem ich dann die überstehende Lösung abgegossen und sie langsam im Vacuum hatte verdunsten lassen, schieden sich weisse, mit etwas von dem gelben Oele verunreinigte Nadeln ab. Mit verdünntem Alkohol befreite ich sie von dem Oel. Diese aus absolutem Alkohol umkrystallisirten Krystalle bildeten wunderschöne, weisse, seidenglänzende, filzige Nadeln, die bei 87° schmelzen. Dieselben färben concentrirte Schwefelsäure in der Kälte hellgelb, beim Erhitzen grünbraun, alkoholische Kalilauge blau violett. Ebenso haben sie die Eigenschaft Fehling'sche Lösung zu reduciren. Sie sublimiren nicht und zersetzen sich bei der Destillation. Es kommt ihnen folgende Formel zu:

$$C H_3 - O \quad C H_4 - C O$$

$$C_3 H_7 \qquad C_6 H_4 - C H - O H$$

oder ganz aufgelöst:

$$C H - O - C_6 H_4 - C O$$

$$\begin{matrix} C H \\ C H \end{matrix} > C H - C_6 H_4 - C H (O H).$$

Es ist dies also ein Oxymethylpropylbenzoïn, d. h. ein Benzoïn, in welchem ein Wasserstoffatom der ersten Phenylgruppe durch den Methyloxyrest $CH_3 - O$ und ein Wasserstoffatom der zweiten Phenylgruppe durch den Kohlenwasserstoffrest $C_3 H_7$ ersetzt ist. Ich habe

den Körper Anisoïn-Cuminoïn genannt. Das mehrmals aus Alkohol umkrystallisirte, im Vacuum getrocknete Präparat gab folgende Zahlen:

0,2705 gr gaben 0,7551 gr CO_2 und 0,1772 gr H_2O

berechnet für $C_{18}H_{20}O_3$:	gefunden:
C = 76,05 %	76,09 %
H = 7,042 %	7,26 %.

Cuminoïn-Benzoïn.

Nachdem es mir gelungen war, durch längeres Kochen von Anisaldehyd und Cuminaldehyd in alkoholischer Lösung mit Cyankalium Condensationsprodukte, die im Vorhergehenden beschrieben sind, zu bekommen, versuchte ich auch analage Körper aus Cuminaldehyd und Benzaldehyd bei gleicher Behandlung zu erhalten. Ich brachte die äquivalenten Mengen, am Besten 15 gr Cuminaldehyd, 11,5 gr Benzaldehyd, 10 gr Alkohol, 5 gr Wasser und 3 gr Cyankalium in einen Rundkolben und kochte 6—8 Stunden. Nach längerem Kochen färbt sich die hellgelbe Lösung tiefdunkelbraun und nimmt eine ölige Consistenz an. Es ist für die Ausbeute sehr vortheilhaft, wenn man nach 6stündigem Erhitzen noch weitere 3 gr Cyankalium zugiebt und noch 3—4 Stunden kocht. Das Condensationsprodukt wird mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Kali ausgekocht, zur Entfernung der in geringer Menge gebildeten Cuminsäure und Benzoësäure, und dann im Wasserdampfe zur Abtreibung der unverändert gebliebenen Aldehyde destillirt. Das zurückbleibende, braune, harzige Oel versuchte ich zur

Krystallisation zu bringen. Es löst sich in Alkohol, Eisessig, Aether und Chloroform leicht, in Benzol und Ligroin schwer und in Wasser nicht auf. Aus diesen Lösungsmitteln schieden sich jedoch, selbst bei wochenlangem Stehen keine Krystalle ab. Endlich gelang es mir Krystalle zu erhalten und zwar auf folgende Art:

Das braune, harzige Oel wird in überschüssigem Ligroin kochend gelöst und noch heiss in eine Kältemischung gestellt. Nach circa 6 Stunden scheidet sich ein feiner, krystallischer Niederschlag ab, der auf dem Filter gesammelt wurde und aus 50 % Alkohol in weissen, warzenförmigen Krystallen krystallisirt.

Dieselben sind in Aether und Alkohol leicht löslich, in Ligroin u. Benzol schwer und in Wasser nicht löslich. Sie schmelzen bei 118° und destilliren unzersetzt; — kalte Schwefelsäure färben sie hellgelb. Diese Farbe geht beim Erwärmen in schmutzigbraun über.

Kalilauge wird nicht verändert. Das von Bösler erhaltene Cuminoïn färbt Kalilauge schon in der Kälte intensiv violett, es ist dies eine charakteristische Reaktion auf Cuminoïn.

Für das Cuminoïn-Benzoïn ist folgende Formel massgebend:

$$C_3 H_7 - C_6 H_4 - C H (OH)$$

$$C_6 H_5 - C O$$

Es kann also als ein

Monopropylbenzoïn

bezeichnet werden.

Die Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers ergab folgende Zahlen:

0,1912 gr gaben 0,1546 gr H_2O und
0,5608 gr CO_2,

berechnet für $C_{18}H_{18}O_2$:	gefunden:
C 80,31 %	80,00 %
H 8,823 %	8,91 %

Tabelle

über das Verhalten der verschiedenen Körper gegen concentrirte Schwefelsäure.

	In Kälte.	Bei mässigem Erhitzen.	Bei starkem Erhitzen.
Anisoïn-Benzoïn	pupurrothe Färbung (verschwindet bei langem Stehen.)	zuerst hellgelb, dann intensiv grün.	verkohlt.
Anisil-Benzil	intensiv hellgelb.	tief rothbraun.	dunkelbraun.
Anisil-Benzilsäure	prachtvoll scharlachroth (verschwindet nicht nach längerem Stehen.)	purpurroth.	schmutzigbraun.
Monmethyloxy-benzophenon	schmutzigrothbraun.		
Anisoïn-Cuminoïn	hellgelb.	grünbraun.	verkohlt.
Cuminoïn-Benzoïn	hellgelb.	rothbraun.	verkohlt.

Durch die Darstellung der im Vorstehenden beschriebenen Verbindungen ist bewiesen, dass auch **andere**, aromatische Aldehyde ausser Benzaldehyd bei längerem Kochen mit Cyankalium in alkoholischer Lösung dem Benzoïn analoge Condensationsprodukte bilden; ein Versuch, den ich mit Zimmtaldehyd und Benzaldehyd machte, lieferte bis jetzt kein Resultat, da es mir nicht möglich war, aus dem schmierigen Reaktionsprodukte Krystalle zu erhalten. Ebenso liefert Aethylaldehyd und Benzaldehyd, auf die gleiche Weise behandelt, keine krystallisirenden Körper.